0006833788 - Drawing available WPI ACC NO: 1994-222282/199427

Water drop formation inhibitor - contains silicic anhydride, cationic surfactant, fluorine-contq, surfactant, silicone type surfactant, alkali(ne

earth) metal salt and aliphatic alcohol

Patent Assignee: MITSUBISHI OIL CO (MISQ) Inventor: HIROYA O; KAWASAKI M; SAOTOME T

Patent Family (2 patents, 1 countries)
Patent Application

Number Kind Date Number Kind Date Update

JP 6158033 A 19940607 JP 1992339524 A 19921127 199427 B JP 2704818 B2 19980126 JP 1992339524 A 19921127 199809 E

Priority Applications (no., kind, date): JP 1992339524 A 19921127

# Alerting Abstract JP A

The inhibitor comprises silicic anhydride (A) having a particle dia. of below 0.1 microns, cationic surfactant (B); fluorine contg. surfactant (C) or silicone type surfactant (D); and water (E) and opt. contg. alkali metal or alkaline earth metal salt (F) and/or 1-3C monohydric aliphatic alcohol (G).

Pref. the inhibitor consists of e.g. 0.05-0.5 wt.% of (A), 0.001-0.02 wt.% of (B), 0.0001-0.01 wt.% of (C) or (D).

(B) is quat. ammonium salt or pyridinium salt cationic surfactant. (C) is nonionic or cationic surfactant. (D) is nonionic surfactant and has a HLB value of 13-20. (F) is at least one salt selected from phosphates, carbonates and borates.

USE/ADVANTAGE - Suitable for preventing windows of cars, buildings and mirrors from fogging or forming water drops due to rain. It not only shows good wettability even to wax coated glass surfaces but also hardly dissolves even in heavy rain and so coating is easy its inhibiting properties are durable. (B) is esp. alkyltrimethylammonium chloride. (C) or (D) reduce the surface tension to 10-20 dyne/cm and enhances adhesion to glass. (E) is pref. deionised water or distilled water.

### (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平6-158033

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

(51) lnt.Cl.5

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

C 0 9 K 3/18

8318-4H

C 0 9 D 5/00

PPG

6904--4 J

審査請求 未請求 請求項の数12(全 9 頁)

(21)出願番号

特願平4-339524

(71)出願人 000005991

三菱石油株式会社

(22)出願日

平成4年(1992)11月27日

東京都港区虎ノ門1丁目2番4号

(72)発明者 川崎 まさ江

千葉県船橋市松ケ丘二丁目43番6号

(72)発明者 早乙女 忠史

神奈川県川崎市高津区末長628アヴニール

構の口229

(72)発明者 廣谷 修

東京都町田市玉川学園八丁目23番9号

## (54)【発明の名称】 防縞剤

#### (57)【要約】

【目的】 家屋、自動車の窓ガラス、鏡などに発生する 曇りや、雨による水滴付着を防止し、しかも使用条件の 厳しい降雨時にあっても、雨滴によって容易に流出せ ず、防滴・防曇効果が長時間持続する優れた効果を示す 防滴剤を提供する。

【構成】  $0.1\mu$  m以下の粒子径を有する無水珪酸、陽イオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤、更に、必要に応じてアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩及び/又は炭素数 $1\sim3$ の一価脂肪族アルコールからなる防滴剤。組成の配合は、使用条件によって適宜変えることができるため、清浄なガラス表面はもとより、ワックス分や埃等で汚れたガラス表面にも使用でき、適用範囲は広い。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.1 μm以下の粒子径を有する無水珪 酸、陽イオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤又はシ リコン系界面活性剤、及び水を必須成分とすることを特 徴とする防滴剤。

【請求項2】 防滴剤全量中に、(1)前記無水珪酸を 0.05~0.5重量%、(2)陽イオン系界面活性剤 を0.001~0.02重量%、及び(3)フッ素系界 面活性剤又はシリコン系界面活性剤を0.0001~ 0.01重量%含有することを特徴とする請求項1記載 10 の防滴剤。

【請求項3】 0.1 μm以下の粒子径を有する無水珪 酸、陽イオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤又はシ リコン系界面活性剤、アルカリ金属塩又はアルカリ土類 金属塩、及び水を必須成分とすることを特徴とする防滴 剤。

【請求項4】 防滴剤全量中に、(1)前記無水珪酸を 0.05~0.5重量%、(2)陽イオン系界面活性剤 を0.001~0.02重量%、(3)フッ素系界面活 1重量%、及び(4)アルカリ金属塩又はアルカリ土類 金属塩を0.01~0.2重量%含有することを特徴と する請求項3記載の防滴剤。

【請求項5】 0.1 μm以下の粒子径を有する無水珪 酸、陽イオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤又はシ リコン系界面活性剤、炭素数1~3の一価脂肪族アルコ ール、及び水を必須成分とすることを特徴とする防滴 剤。

【請求項6】 防滴剤全量中に、(1)前記無水珪酸を 0.05~0.5重量%、(2)陽イオン系界面活性剤 30 を0.001~0.02重量%、(3)フッ素系界面活 性剤又はシリコン系界面活性剤を0.0001~0.0 1重量%、及び(4)前記一価脂肪族アルコールを1. 0~10.0重量%含有することを特徴とする請求項5 記載の防滴剤。

【請求項7】 0.1 μm以下の粒子径を有する無水珪 酸、陽イオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤又はシ リコン系界面活性剤、アルカリ金属塩又はアルカリ土類 金属塩、炭素数1~3の一価脂肪族アルコール、及び水 を必須成分とすることを特徴とする防滴剤。

【請求項8】 防滴剤全量中に、(1)前記無水珪酸を 0.05~0.5重量%、(2)陽イオン系界面活性剤 を0.001~0.02重量%、(3)フッ素系界面活 性剤又はシリコン系界面活性剤を0.0001~0.0 1重量%、(4)アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属 塩を0.01~0.2重量%、及び(5)前記一価脂肪 族アルコールを1.0~10.0重量%含有することを 特徴とする請求項7記載の防滴剤。

【請求項9】 陽イオン系界面活性剤が、第4級アンモ ニウム塩系又はピリジニウム塩系である請求項1~8記 50 剤成分が油膜状に残るといった問題がある。

載の防滴剤。

【請求項10】 フッ素系界面活性剤が、非イオン系又 は陽イオン系である請求項1~9記載の防滴剤。

【請求項11】 シリコン系界面活性剤が、非イオン系 であり、HLBが13~20の範囲内にある請求項1~ 10記載の防滴剤。

【請求項12】 アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属 塩が、リン酸、炭酸、ホウ酸の各金属塩の1種以上であ る請求項3、4、7~11記載の防滴剤。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は防滴剤に関する。更に詳 しくは、窓ガラス、鏡、自動車のドアミラー等に水滴が 生成する現象のうちでも特に使用条件の厳しい降雨時の ガラス表面、あるいは合成樹脂板(もしくはシートやフ ィルム表面) での水滴生成を防止する防滴剤に関するも のである。

[0002]

【従来の技術】窓ガラス、鏡などに生じる曇りは、微小 性剤又はシリコン系界面活性剤を0.0001~0.0 20 水滴がその表面に付着し、光が乱反射することによって 生じる。とれは、ガラス表面が露点(露ができ始める温 度) 以下になると、空気中に含まれている水分が凝縮し て極めて小さな水滴、すなわち露が生じるためであると されている。従って、比較的気温の低い場合には、家 屋、自動車等の窓ガラスが露点以下になるため、ガラス 表面に曇りが生じる。また、風呂場等の鏡においても同 様の現象が起とる。

> 【0003】とりわけ、自動車においては、雨天走行時 に、雨滴が窓ガラス、ドアミラー等に付着し、水の表面 張力及び水とガラス間の界面張力の影響によってそれら の表面に残り、光の乱反射を起こす。このため、視界が 非常に悪くなり、運転上危険を伴う。

> 【0004】ガラス表面に付着する露、水滴を防止する 方法としては、現在のところ、次の3つの方法が提案さ れている。なお、本明細書では小さな水滴による曇りに 対しては防曇剤を、大きな水滴に対しては防滴剤の用語 を対応させて用いるととを原則とした。但し、本発明の 技術的範囲は防曇剤にも及ぶものである。

【0005】(1)ガラス表面を露点以上に保つ方法 40 ガラス表面を露点以上に保つために、ガラスに発熱体を 装着したり、温風をガラス表面に吹き付ける方法があ る。しかし、との方法は、高価な装置を取り付けなけれ はならず、簡単に利用できるものではない。

【0006】(2)撥水する方法

ワックス等を主体とした撥水性コーティング剤は、良く 用いられている。しかし、との方法は、雨が降る前に、 あらかじめ清浄にしたガラス表面に塗布しなければなら ず、利用するには非常に手間がかかる。しかも、コーテ ィング剤が剥がれてくると、ガラス表面にコーティング

[0007]

(3) 水とガラス表面間の界面張力を低下させる方法 界面張力を低下させる物質を主成分とする防滴剤、防曇 剤は、降雨時に、スプレー等でガラス表面に塗布するだ けで足りるため、簡単に利用できる利点があり、自動車 や家屋の窓ガラス、風呂場の鏡、眼鏡等に広く用いられ ている。しかしながら、効果持続性のある防滴剤、防曇 剤は市場に出回っていない。例えば、特開昭62-47 73号公報及び特開昭63-184086号公報には、 各種界面活性剤、多価アルコール、脂肪族アルコール及 10 要に応じて、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩及 び水等からなる防曇剤が開示されている。しかし、上記 の防曇剤で使用している界面活性剤は、いずれもガラス 表面での付着力が弱いため、降雨によって流出し易くな る。とのため、降雨時の防滴効果持続性が十分ではな 44.

【0008】また、本出願人による特開平4-2464 93号公報には、カチオン系高分子電解質(陽イオン系 高分子物質)、非イオン系フッ素系界面活性剤、一価脂 肪族アルコール及び水からなる防滴剤・防暑剤が開示さ れている。しかし、これは、前記防曇剤の効果持続性を 20 やや改良したものの、高粘度の高分子物質を多量に含む 水溶液であるため、ガラス表面に塗布しにくく、また乾 燥後ガラス表面に白色痕が残る欠点があつた。

【0009】とのため、本出願人は、特願平3-231 127号において、無水珪酸、陽イオン系界面活性剤及 び水を主成分とする防滴剤・防曇剤を提案した。これ は、防滴効果及び防曇効果持続性に優れ、しかもガラス 表面に白色痕の残らないものである。しかしながら、と れも効果持続性の点でなお十分に満足のいくものではな 610

[0010]

【発明が解決しようとする課題】上記特願平3-231 127号において提案された防滴剤・防曇剤は、防滴剤 ・防曇剤の表面張力が64dyn/cmと高く、水の表 面張力の72dyn/cmとほとんど変わらないため、 ガラス表面に塗布した場合、濡れ広がりが悪く、効果を 発現させるためにはガラス表面に大量塗布して十分に濡 れ面を作らなければならなかった。また、日常よく見ら れるようなワックス分や埃等の付着したガラス表面に対 う欠点があった。

【0011】本発明の目的は、日常よくみられるワック ス分等の付着したガラス表面に対しても十分に濡れ広が り、雨滴等の水滴によって流出することのない、効果持 続性が顕著な防滴剤・防曇剤を提供することにある。

[0012]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、フッ素系 界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を微量添加した水 溶液は、表面張力が顕著に低下するため、湿潤力、浸透 て、濡れ広がりが良く、顕著な効果持続性がある防滴剤 ・防曇剤を開発すべく研究と実験を重ねた結果、塗布性 に優れ、ワックス分等の付着した汚れたガラス表面にも 十分に付着し、防滴・防嚢効果持続性が優れた本発明を 開発することに成功した。更に、各組成の最適混合割合 を究明した結果、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明は、超微粒子の無水珪 酸、陽イオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤又はシ リコン系界面活性剤、及び水を必須成分とし、更に、必 び/又は炭素数1~3の一価脂肪族アルコールを配合す ることからなる防滴剤・防嚢剤である。

【0014】本発明で用いる超微粒子の無水珪酸は、負 に帯電した無定形シリカ粒子が水中に分散しているコロ イド状物質であり、0.1μm以下の粒子径を有するほ ば球形のものである。無定形シリカ粒子の表面には-S iOH基及び-OH-イオンが存在し、固体表面、特に ガラス表面に付着して、被膜を形成する。その結果、水 滴を拡散し、ガラス表面の濡れ性を向上させる作用があ る。無定形シリカの粒子径は、0.1μmを超えるとガ ラス表面に塗布した後、白い粒子が認められるようにな るため、小さい方が好ましい。原料としては現在入手可 能な 0. 0 0 7 ~ 0. 0 2 μ m 程度の粒子径のものが好

【0015】上記無水珪酸の配合割合は、本発明の防滴 剤・防曇剤全量中、0.05~0.5重量%が好まし い。0.05重量%未満ではガラス表面への付着力及び 被膜形成能が低下し、防滴効果・防量効果持続性が悪く なる。また、0.5重量%を超えるとガラス表面に無水 30 珪酸の白色痕を残すようになり問題がある。

【0016】本発明は、陽イオン系界面活性剤を配合す る。陽イオン系界面活性剤としては、第4級アンモニウ ム塩系、ビリジニウム塩系が好ましく、特に第4級アン モニウム塩系のうちアルキルトリメチルアンモニウムク ロライドが好ましい。なお、第4級アンモニウム塩系、 ビリジニウム塩系は、単体でも、混合使用しても差支え ない。陽イオン系界面活性剤は、水に溶けると解離し て、カチオンとなる。このイオンは溶液中に分散し、無 水珪酸がガラス表面に付着しにくい性質を改善するとと しては、付着力が弱く、効果の持続性が十分でないとい 40 もに、ガラス表面での濡れ広がり性を向上させる作用が ある。

> 【0017】陽イオン系界面活性剤の配合割合は、本発 明の防滴剤・防嚢剤全量中、0.001~0.02重量 %が好ましい。0.001重量%未満では無水珪酸のガ ラス表面への付着力及び濡れ広がり性が低下する。ま た、0.02重量%を超えると無水珪酸と反応し、ゲル 化凝集を起こす。

【0018】ところで、無水珪酸には、ガラス表面に塗 布したときの付着力及び濡れ広がり性に大きな難点があ 力及び密着性が飛躍的に向上することに着眼した。そし 50 る。すなわち、スプレー等を使用してもガラス表面に塗

布させにくく、塗布した後に多量の水で無定形シリカ粒 子を拡散させてガラス表面に付着させる必要がある。陽 イオン系界面活性剤と併用しても、その表面張力は64 dyn/cmであり、水の表面張力(72dyn/c m) とほとんど変わらないため、固体表面、特にワック ス分等の付着したガラス表面に塗布させた場合、濡れ広 がりが悪い欠点がある。塗布性を改良するためには、無 水珪酸と反応を起こさず、表面張力を20~40 dyn /cmまで下げることができ、しかもガラス表面への付 着力を増強させるような物質を配合する必要がある。 【0019】本発明者らは、鋭意、研究と探索を重ねた 結果、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を 微量添加した水溶液は、表面張力が10~20dyn/ cmまで低下するため、湿潤力、浸透力及び密着性が飛 躍的に向上し、低エネルギーの基盤上で容易に濡れ広が ることに着目した。そして、フッ素系界面活性剤又はシ リコン系界面活性剤を、無水珪酸、陽イオン系界面活性 剤及び水を主成分とする防滴剤・防曇剤に微量添加する と、無水珪酸及び陽イオン系界面活性剤と反応を起こさ るととを見出した。しかも、この防滴剤・防嚢剤は、ワ ックス分や埃等の付着したガラス表面にも容易に付着し て濡れ広がり、顕著な防滴性、防曇性を示すとと発見し た。

【0020】本発明で用いるフッ素系界面活性剤は、疎 水基に炭素数6~10程度の直鎖状又は分岐状のバーフ ルオロカーボン基をもつ界面活性剤である。フッ素系界 面活性剤は、陽イオン系界面活性剤との化学反応を防ぐ ために、非イオン系又は陽イオン系を用いる必要がある が、取扱い易さの面から非イオン系のものが好ましい。 【0021】本発明で用いるシリコン系界面活性剤は、 疎水基がメチルポリシロキサン、親水基がポリアルキレ ンオキサイドから構成される非イオン系界面活性剤であ る。上記シリコン系界面活性剤は、疎水基と親水基のバ ランスを自由に変えることにより様々な構造が存在する が、水溶性などの面からHLB(親水性親油性バランス を数量的に表したもの)が13~20の範囲内にあるも のが好ましく、Si-C結合を有する側鎖変性型コポリ マーがより好ましい。

性剤の配合割合は、本発明の防滴剤・防曇剤全量中、 0.0001~0.01重量%が好ましい。0.000 1重量%未満では表面張力が上昇し、湿潤力、浸透力が 低下するため、ガラス表面での濡れ広がりが悪くなる。 また0.01重量%を超えると溶液の白濁が進み、塗布 乾燥後ガラス表面に白色痕を残す。なお、フッ素系界面 活性剤、シリコン系界面活性剤は、単体でも、混合使用 しても差支えない。

【0023】本発明で用いる水は、水道水でも構わない が、できれば水垢等を含まないイオン交換水ないしは蒸 50 着した部分と付着していない部分にアルコール濃度の差

留水のほうが好ましい。

【0024】本発明の防滴剤・防曇剤は、超微粒子の無 水珪酸、陽イオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤又 はシリコン系界面活性剤、及び水を必須成分とするが、 更に、必要に応じて、アルカリ金属塩又はアルカリ土類 金属塩及び/又は炭素数1~3の一価脂肪族アルコール を配合することにより、塗布性を更に向上させることが できる。

【0025】アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩 10 は、界面活性剤水溶液に添加すると、その表面張力を低 下させ、吸着や浸透力を増大させる傾向がある。アルカ リ金属塩又はアルカリ土類金属塩のうち金属としてあげ られるものはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジ ウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウ ム、ストロンチウム、バリウム等がある。経済性、実用 性の面などを考慮すると、ナトリウム、カリウム、カル シウム、マグネシウムが好ましい。塩としてはリン酸 塩、炭酸塩、ホウ酸塩、硫酸塩、塩化物等が使用可能で ある。金属、ゴム、プラスチックに対する影響を考慮す ずに、表面張力を20~40dyn/cmまで低下でき 20 ると、リン酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩が好ましい。これら は、単独でも、2種以上混合使用しても差支えない。 【0026】リン酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩はそれぞれ緩 衝作用をもつ水溶液を作ることが可能であるため、常に p Hが中性付近で安定な防滴剤、防曇剤を作ることがで きる。なお、無水珪酸の表面には-SiOH基及び-O H<sup>-</sup> イオンが存在し、アルカリイオンにより電気二重層 が形成され、粒子間の反発により安定化されている。し かし、この電荷バランスが崩れて粒子同志が結合すると 増粘、ゲル化、凝集が起こる。この現象は p Hの変化に 30 よって特に影響を受けるため、pHは6.5~9.0程

> 【0027】アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩の 配合割合は、本発明の防滴剤・防曇剤全量中、0.01 ~0.2重量%が好ましい。0.01重量%未満ではガ ラス表面への濡れ広がり性が低下する。また、0.2重 量%を超えると溶液の白濁が進み、塗布乾燥後ガラス表 面に白色痕を残す。

度に保つ必要がある。

【0028】炭素数1~3の一価脂肪族アルコールは、 スプレー噴霧時の拡散性、広がり性を促進させる効果が 【0022】フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活 40 ある。上記一価脂肪族アルコールとしては、メチルアル コール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、 ノルマルプロビルアルコールのうち1種もしくは2種以 上の混合物が挙げられる。

> 【0029】上記一価脂肪族アルコールの配合割合は、 本発明の防滴剤・防曇剤全量中、1.0~10.0重量 %が好ましい。1.0重量%未満ではスプレー噴霧時の 拡散性が低下する。また、10.0重量%を超えると、 ガラス表面への付着力が低下し、効果持続性が悪くなる 他、ガラス表面に雨などの水滴が付着すると、水滴が付

が生じ、その結果、ガラス表面が歪み、視界の不良を起 とすととがある。

【0030】なお、本発明は、その目的の達成に支障が ない限り、防錆剤、防腐剤、香料その他の通常使用され る成分を適宜配合しても差支えない。

[0031]

【実施例】以下、実施例及び比較例について説明する。 実施例および比較例の構成、試験法、試験結果は、下記 のとおりである。

【0032】1. 構成

- (1)無水珪酸は、粒子径が0.01~0.02 μmの コロイダルシリカを使用した。
- (2)陽イオン系界面活性剤aは、第4級アンモニウム 塩系のアルキルトリメチルアンモニウムクロライドを使 用した。
- (3)陽イオン系界面活性剤 b は、ピリジニウム塩系の アルキルピコリニウムクロライドを使用した。
- (4)フッ素系界面活性剤aは、ネオス社製のフタージ ェント251(非イオン系)を使用した。
- (5)フッ素系界面活性剤 bは、ネオス社製のフタージ 20 A:塗布時の濡れ広がり性 ェント300(陽イオン系)を使用した。
- (6)シリコン系界面活性剤は、日本ユニカー社製のシ ルエットL-7607N(非イオン系でHLBは17) を使用した。

【0033】2. 試験法

効果判定試験は、次の(1)~(3)の各方法により、 1サンプルにつき最低3回実施した。3回の平均からガ ラス表面上の濡れ広がり性(防滴・防曇効果)、試験終 了後の濡れ広がり割合(防滴・防暑効果の持続性)、及 び塗布乾燥後の白色痕の有無を評価した。

【0034】(1) ガラス板(20×10cm) の表面 をクリーナー及び油膜取りを用いて清浄にした後、本発 明の構成からなる防滴剤・防曇剤を1g噴霧した。次い で、噴霧された部位に、霧吹きで10回(11~12 g)連続して水を噴霧した。この10回連続の水噴霧を 1サイクルとして計20サイクル実施した。

【0035】(2) ガラス板(20×10cm) の表面 をクリーナー及び油膜取りを用いて清浄にした後、ワッ クス分を2重量%含む水溶液をガラス表面に塗布した。 次いで、塗布した部位に、本発明の構成からなる防滴剤 ・防曇剤を1g噴霧した後、噴霧された部位に、霧吹き で10回(11~12g)連続して水を噴霧した。この 10回連続の水噴霧を1サイクルとして計20サイクル 実施した。

【0036】(3)ガラス板(20×10cm)の表面 10 をクリーナー及び油膜取りを用いて清浄にした後、市販 の液体油性ワックスをガラス表面に塗布した。次いで、 塗布した部位に、本発明の構成からなる防滴剤・防嚢剤 を1g噴霧した後、噴霧された部位に、霧吹きで10回 (11~12g)連続して水を噴霧した。この10回連 続の水噴霧を1サイクルとして計20サイクル実施し た。なお、防滴剤塗布時の濡れ広がり性(A)、及び試 験終了後の濡れ広がりの割合(B)の効果判定は目視で 行い、下記の通りそれぞれ4段階にランクづけをした。 【0037】<効果判定>

- - ◎ 極良(ぴったりと濡れ広がる)
  - 良い(ほぼぴったりと濡れ広がる)
  - △ 普通(ややはじかれる、やや広がりが悪い)
  - × 悪い(ほぼ完全ににはじかれる、広がりが悪い)
  - B: 試験終了後の濡れ広がりの割合
  - 90%を超える
  - 0 70~90%
  - △ 50~70%
  - × 50%未満
- 30 【0038】3. 試験結果

実施例の試験結果を表 1~3に、比較例の試験結果を表 4、5に示す。但し、本発明は、これら実施例に限定さ れるものではない。

[0039]

【表1】

									立:重量%
		実施例					_		
配合、判定試験			1	2	3	4	_5	6	7
無水珪酸			0. 05	0. 25	0. 25	0. 25	0. 25	0. 5	0. 25
陽イオンジ	<b>《界面活性</b>	削a	0.001	0.01		0.01	0. 01	0. 02	0. 01
陽イオンジ	《界面活性	削b			0.01				
フッ素系列	和活性剤	a	0.0001	0. 0005	0.0005			0. 01	0. 0005
フッ素系列	和活性剤	b				0.0005			
シリコンタ	<b></b>	剤					0.0005		
リン酸ナ	トリウム								0. 01
炭酸ナトリ									
ほう酸ナ									
塩化ナト	リウム								
エチルアノ									_
	ピルアルコ	ール							
蒸留水			99. 9489	99. 7395	99. 7395	99. 7395	99. 7395	99. 47	99. 7295
効果判定	(1) 試験		0	©	0	0	0	0	_ <u>©</u>
		В	0	<u> </u>	0	© ©	<u> </u>	© ©	0
	(2) 試験		0	<u> </u>	0	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	0
		В	0_	0	0	0	0	0	0
	(3) 試験	Α	0	0	0	0	0	0_	0
		В	0	0	0	0	0	0	0
塗布乾燥後の白色痕の有無			無	無	無	無	無	無	無

[0040]

\* \*【表2】

			_					立:重量%
	9	<b>尾施例</b>						
配合、判定試験			8 _	9	10	11	12	1_3
無水珪酸			0. 25	0. 25	0. 25	0. 25	0. 25	0. 25
陽イオン系	<b>系界面活性</b>	Na	0.01	0.01	0.01	0. 01	0. 01	0. 01
陽イオン乳	<b>《界面活性》</b>	₹ b						
フッ素系列	面活性剤 8	a	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0. <u>0</u> 005	0.0005
フッ素系列	阿活性剤	5						
	<b>长界面活性</b>	F)						
リン酸ナ	トリウム		D. 1	0. 2				
炭酸ナトリ					0.1			
ほう酸ナ						0. 1		
塩化ナトリ	<u>)</u> ウム						0. 1	
エチルアノ								1. 0
	<u>゚</u> ルアルコ-	ール						
蒸留水			99. 6395	99. 5395	99.6395	99. 6395	99. 6395	98. 7395
効果判定	(1) 試験	Α	©	©	0	0	<u> </u>	<u> </u>
1	L	В	0	0	0	( O	© © © ©	0
	(2) 試験	A	0	0	©	0	<u>©</u>	0
	<u></u>	В	0	0	0	<u> </u>	<u> </u>	0
	(3) 試験	A	0	<u> </u>	٥	<u> </u>	<u> </u>	0
		В	0	0	0	©	<u> </u>	O
塗布乾燥後	後の白色痕の	り有無	無	無	無	無	無	無

[0041]

【表3】

12 単位:電量%

								立:重量%
		芝施例		1				
配合、判定	定試験		14	1 5	16	1 7	18	19
無水珪酸			0. 25	0. 25	0. 25	0. 25	0. 05	0. 5
陽イオン	系界面活性系	1 a	0. 01	0. 01	0. 01	0.01	0. 001	0. 02
陽イオンジ	<b>系界面活性</b>	削b						
	界面活性剤		0. 0005	0.0005	8,0005	0.0005	0.0001	0. 01
フッ素系	界面活性剤)	o						
	<b>系界面活性</b>	a)						
リン酸ナ	トリウム					0. 1	0, 1	0. 1
	炭酸ナトリウム							
	ほう酸ナトリウム							
塩化ナト	リウム							
エチルアノ			5. 0	10.0		5. 0	5. 0	5. 0
イソプロ	<b>ピルアルコ-</b>	ール			5. 0			
蒸留水			94, 7395	89. 7395	94. 7395	94. 6395	94. 8489	94. 37
効果判定	(1) 試験	Α	<b>O</b>	0	0	0	0	O
		В	©	0	Ö	0	0	<u> </u>
	(2) 試験	A	000	© ©	0	0	© ©	0 0 0 0
		В	© _	0	0	0	<u> </u>	<u> </u>
	(3) 試験	A	0	0	0	0	0	©
		В	0	0	©	0	0	0
塗布乾燥後の白色痕の有無			無	無	無	無	無	無

[0042]

							立:重量%
		比較例					
配合、判別	已試験		1	2	3	4	5
無水珪酸			0. 03	0.8	0, 25	0. 25	0. 25
「陽イオン系	《界面活	生剤a	0. 01	0. 01	0.0008	0. 03	0. 01
フッ素系列	面活性	到a	0.0005	0.0005	0. 0005	0. 0005	0. 00005
リン酸ナー	・リウム						
エチルアバ	レコール						
蒸留水			99. 9595	99. 1895	99. 7487	99. 7195	99. 73995
効果判定	(1) 試	検 A	0	0	<b>O</b>	白色ゲ	<u> </u>
		В	0	0	0	色	
	(2) 試験 A			O	Δ	ゲ	
	В			0	0	ル	0
	(3) 試	険 A	Δ	0	Δ	状沈	Δ
		В	×	0	×	殿	×
<b>塗布乾燥</b> 後	の白色	良の有無	無	有	無	有	無

\*20\*【表4】

[0043] ※ ※[表5]

						単位	立:重量%_
	1	比較例					
配合、判定	EXX		6	7	8	9	10
無水珪酸			0. 25	0. 25	0. 25	0. 25	0. 25
	《界面活性》	R] a	0. 01	0. 01	0. 01	0. 01	0. 01
フッ素系列	面活性剤。	a	0. 02	0.0005	0.0005	0. 0005	0. 0005
リン酸ナー	・リウム			0.005	0. 3	0. 1	0. 1
エチルアル	レコール					0. 5	15. O
蒸留水			99, 72	99. 7345	99. 4395	99. 1395	84. 5395
効果判定	(1) 試験	Α	0	0	0	0	
		В	0	0	0	0	0
1	(2) 試験	A	Δ	0	4	0	0
		В	$\Delta$	0	4	0	×
	(3) 試験	Α	Δ	0	٩	0	×
		В	×		×	0	×
塗布乾燥後	の白色痕の	り有無	有	無無	有	無	無

0.001重量%、フッ素系界面活性剤a0.0001 重量%、蒸留水)は、防滴・防曇効果及びその持続性が ほぼ良好であり、塗布乾燥後の白色痕はない。

13

【0045】実施例2、3(無水珪酸0.25重量%、 陽イオン系界面活性剤a又は陽イオン系界面活性剤b 0.01重量%、フッ素系界面活性剤a0.0005重 量%、蒸留水)は、防滴・防曇効果及びその持続性が良 好であり、塗布乾燥後の白色痕はない。なお、実施例2 の陽イオン系界面活性剤aに代えて、陽イオン系界面活 性剤 a と陽イオン系界面活性剤 b を混合したものは、実 10 施例2と同等の効果を示した。

【0046】実施例4、5 (無水珪酸、陽イオン系界面 活性剤a、フッ素系界面活性剤b又はシリコン系界面活 性剤、蒸留水)は、防滴・防曇効果及びその持続性が良 好であり、塗布乾燥後の白色痕はない。なお、実施例4 のフッ素系界面活性剤bに代えて、フッ素系界面活性剤 aとフッ素系界面活性剤bを混合したもの、及び、フッ 素系界面活性剤 a とシリコン系界面活性剤を混合したも のは、いずれも実施例4と同等の効果を示した。

ン系界面活性剤 a 0 . 0 2 重量%、フッ素系界面活性剤 a0.01重量%、蒸留水)は、防滴・防嚢効果及びそ の持続性がほぼ良好であり、塗布乾燥後の白色痕はな

【0048】実施例7は、実施例2にリン酸ナトリウム を0.01重量%配合した場合であるが、防滴・防曇効 果及びその持続性は極めて良好であり、塗布乾燥後の白 色痕はない。とりわけ、市販の液体油性ワックスをガラ ス表面に塗布した上記(3)の試験法において、実施例 2よりも効果の持続性が顕著である。

【0049】実施例8は、実施例7のリン酸ナトリウム の配合割合を0.1重量%とした場合であるが、防滴・ 防曇効果及びその持続性が極めて良好であり、塗布乾燥 後の白色痕はない。とりわけ、上記(3)の試験法にお いて、実施例2よりも塗布時の濡れ広がり性及び防滴・ 防曇効果持続性が顕著である。

【0050】実施例9は、実施例7のリン酸ナトリウム の配合割合を0.2重量%とした場合であるが、防滴・ 防曇効果及びその持続性が極めて良好であり、塗布乾燥 いて、実施例2よりも効果の持続性が顕著である。

【0051】実施例10~12は、実施例8のリン酸ナ トリウムに代えて、炭酸ナトリウム、ほう酸ナトリウム 又は塩化ナトリウムを0.1重量%配合した場合である が、実施例8と同様に、防滴・防曇効果及びその持続性 が極めて良好であり、塗布乾燥後の白色痕はない。な お、リン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、ほう酸ナトリ ウムの2種以上を混合したものは、実施例8と同等の効

【0052】実施例13は、実施例2にエチルアルコー 50 じる。

ルを1.0重量%配合した場合であるが、防滴・防曇効 果及びその持続性が極めて良好であり、塗布乾燥後の白 色痕はない。とりわけ、上記(3)の試験法において、 実施例2よりも塗布時の濡れ広がり性が顕著である。

【0053】実施例14は、実施例13のエチルアルコ ールの配合割合を5.0重量%とした場合であるが、防 滴・防曇効果及びその持続性が極めて良好であり、塗布 乾燥後の白色痕はない。とりわけ、上記(3)の試験法 において、実施例2よりも塗布時の濡れ広がり性、防滴 ・防曇効果持続性が顕著である。

【0054】実施例15は、実施例13のエチルアルコ ールの配合割合を10.0重量%にした場合であるが、 防滴・防曇効果及びその持続性が極めて良好であり、塗 布乾燥後の白色痕はない。とりわけ、上記(3)の試験 法において、実施例2よりも塗布時の濡れ広がり性が顕 著である。

【0055】実施例16は、実施例14のエチルアルコ ールに代えて、イソプロピルアルコールを5.0重量% 配合した場合であるが、防滴・防曇効果及びその持続性 【0047】実施例6(無水珪酸0.5重量%、陽イオ 20 が極めて良好であり、塗布乾燥後の白色痕はない。とり わけ、上記(3)の試験法において、実施例2よりも塗 布時の濡れ広がり性、防滴・防曇効果持続性が顕著であ る。なお、エチルアルコールとイソプロピルアルコール を混合したものは、実施例14と同等の効果を示した。 【0056】実施例17は、実施例2にリン酸ナトリウ ムを0.1重量%、エチルアルコールを5.0重量%配 合した場合であるが、防滴・防曇効果及びその持続性が 極めて良好であり、塗布乾燥後の白色痕はない。とりわ け、上記(3)の試験法において、実施例2よりも塗布 30 時の濡れ広がり性、防滴・防暴効果持続性が顕著であ る。

> 【0057】実施例18は、実施例1にリン酸ナトリウ ムを0.1重量%、エチルアルコールを5.0重量%配 合した場合であるが、防滴・防曇効果及びその持続性が 良好であり、塗布乾燥後の白色痕はない。とりわけ、上 記(2)、(3)の試験法において、実施例1よりも塗 布時の濡れ広がり性、防滴・防曇効果持続性が顕著であ る。

【0058】実施例19は、実施例6にリン酸ナトリウ 後の白色痕はない。とりわけ、上記(3)の試験法にお(40)ムを0.1重量%、エチルアルコールを5.0重量%配 合した場合であるが、防滴・防風効果及びその持続性が 良好であり、塗布乾燥後の白色痕はない。とりわけ、上 記(2)、(3)の試験法において、実施例6よりも塗 布時の濡れ広がり性、防滴・防嚢効果持続性が顕著であ る。

> 【0059】比較例1、2は、実施例2の配合割合のう ち、無水珪酸を0.03重量%あるいは0.8重量%と した場合である。実施例2に比較して、防滴・防曇効果 及びその持続性の低下、ないしは塗布乾燥後白色痕を生

【0060】比較例3、4は、実施例2の配合割合のうち、陽イオン系界面活性剤aを0.0008重量%あるいは0.03重量%とした場合である。実施例2に比較して、防滴・防嚢効果及び効果持続性の顕著な低下、ないしば白色ゲル状沈殿を生じる。

【0061】比較例5、6は、実施例2の配合割合のうち、フッ素系界面活性剤aを0.00005重量%あるいは0.02重量%とした場合である。実施例2に比較して、防滴・防曇効果及び効果持続性の顕著な低下、ないしは塗布乾燥後白色痕を生じる。

【0062】比較例7、8は、実施例8の配合割合のうち、リン酸ナトリウムを0.005重量%あるいは0.3重量%とした場合である。実施例2、8に比較すると、上記(2)、(3)のワックス塗布試験において、リン酸ナトリウム0.005重量%の場合は配合効果がみられず、また、リン酸ナトリウム0.3重量%の場合は防滴・防曇効果及び効果持続性が顕著に低下する。【0063】比較例9、10は、実施例17の配合割合のうち、エチルアルコールを0.5重量%あるいは15.0重量%とした場合である。実施例8、17と比較20すると、上記(2)、(3)のワックス塗布試験において、エチルアルコール0.5重量%の場合は配合効果がみられず、また、エチルアルコール15.0重量%の場合は防滴・防曇効果及び効果持続性が顕著に低下する。

[0064]

【発明の効果】本発明の防滴剤・防曇剤は、良好な防滴・防曇効能をもつ超微粒子の無水珪酸を構成の中心とし、無水珪酸の欠点であるガラス表面への付着力、濡れ広がり性を解決するために、陽イオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤、更に、必要に応じて、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩及び/又は炭素数1~3の一価脂肪族アルコールを適量配合し、その相互作用によって、無水珪酸の防滴・防曇効10 能を最大限に発揮させるところに特徴がある。

【0065】特に、フッ素系界面活性剤又はシリコン系 界面活性剤を配合することによって、防腐剤・防嚢剤の 表面張力を顕著に低下させ、防腐剤・防嚢剤がワックス 分や埃等の付着したガラス表面にも容易に付着して濡れ 広がることを可能とした。この結果、本発明の防腐剤・ 防嚢剤は、ワックス分や埃等の付着したガラス表面であ っても容易に濡れ広がり、しかも使用条件の厳しい降雨 時でも、雨滴によって容易に流出せず、防滴・防曇効果 が長時間持続する優れた効果がある。

20 【0066】また、本発明は、スプレー等の手段で塗布することができるため、取扱いが簡単である。しかも、使用条件によって、組成の配合を変えることができるため、清浄なガラス表面はもとより、ワックス分等で汚れたガラス表面にも使用でき、適応範囲は極めて広い。